

68. Friedrich Klages: Über eine Verbesserung der additiven Berechnung von Verbrennungswärmen und der Berechnung der Mesomerie-Energie aus Verbrennungswärmen*).

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität München.]

(Eingegangen am 23. März 1949.)

Die additive Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen wurde weitgehend verbessert und erreicht nunmehr bei aliphatischen und einfachen alicyclischen Kohlenwasserstoffen eine Genauigkeit von ± 0.5 (z. Tl. sogar ± 0.2)/1000 der Gesamtverbrennungswärme.

Die neuen Verbrennungswerte der verschiedenen C-C-Bindungsarten gestatten erstmals auch die Berechnung der Verbrennungswärmen der hochmolekularen Kohlenstoffmodifikationen Graphit und Diamant mit einer ähnlichen Genauigkeit.

Die Berechnung der Mesomerie-Energie aromatischer Kohlenwasserstoffe führt mit Ausnahme der der Polyalkylbenzole innerhalb einer Fehlergrenze von maximal ± 4.5 kcal pro Sechsering (durchschnittlich 1.1 kcal) im wesentlichen zu den gleichen Werten, wie sie sich aus der Hydrierungswärme errechnen bzw. wie sie auf Grund der Hydrierungswärme ähnlich gebauter Stoffe erwartet werden können.

Die Berechnung der Mesomerie-Energie von Systemen, an denen auch Heteroatome beteiligt sind, bietet größere und infolge der Möglichkeit der Überlagerung mehrerer Energieeffekte z. Tl. auch grundsätzliche Schwierigkeiten, die bisher weder mit Hilfe der Verbrennungswärme noch auf anderem Wege überwunden werden können. Doch scheinen die hierdurch bedingten Fehler den Betrag von 5 kcal/Mol. nicht zu überschreiten.

Die übliche Bestimmung der Mesomerie-Energie (M.E.) aus der Verbrennungswärme (V.W.), die meistens in der Weise geschieht, daß man erstere ohne weitere Kritik gleich der Differenz aus der beobachteten und der für die mesomeriefreie Verbindung additiv berechneten molaren Verbrennungswärme setzt:

$$M.E. = V.W._{ber.} - V.W._{beob.} \quad (1)$$

ist immer noch mit einer großen Unsicherheit belastet. So errechnet sich z. B. für Mesitylen aus der sehr genau meßbaren Hydrierungswärme eine Mesomerie-Energie von 33.1 kcal pro Mol, während auf Grund der Gleichung 1 nach der bisher üblichen Berechnungsmethode ein Wert von 46.5 kcal folgt. Man kann aus einer derartigen Differenz von berechneter und beobachteter Verbrennungswärme also kaum mehr als qualitativ auf das Auftreten eines mit der Mesomerie verbundenen Energie-Effektes schließen.

Eine Abweichung von mehr als 13 kcal liegt jedoch weit außerhalb der experimentellen Fehlergrenze der Verbrennungsmethode, selbst wenn man berücksichtigt, daß es sich um die Bestimmung relativ kleiner Differenzen großer Energiebeträge handelt — beim Mesitylen beträgt z. B. die Mesomerie Energie nur 2.6% der Gesamtverbrennungswärme —, denn man kann heute derartige Wärmetönungen bereits auf weniger als 0.5% genau bestimmen. Beim ausschließlichen Vorliegen dieser einen Fehlermöglichkeit sollte daher die Berechnung der Mesomerie-Energie des Benzols aus der Verbrennungswärme maximal um nur etwa ± 0.4 kcal vom richtigen Wert abweichen.

*) Unter Verbrennungswärme soll in dieser Abhandlung stets die Verbrennungswärme bei konstantem Druck, also die Verbrennungsenthalpie verstanden werden.

Die um mehr als eine Zehnerpotenz größeren Unterschiede zwischen den über die Hydrierungswärmen und den über die Verbrennungswärmen berechneten Mesomerie-Energie-Werten aromatischer Verbindungen müssen also eine andere Ursache haben, als welche praktisch nur eine nicht ganz exakte additive Berechnung der Verbrennungswärmen der mesomeriefreien Verbindungen übrig bleibt. Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung, die rechnerischen Grundlagen des gesamten Verfahrens nachzuprüfen und durch eine bessere Erfassung der verschiedenen Strukturelemente die additive Berechnung der Vergleichswerte derart zu verfeinern, daß nunmehr auch quantitative Schlüsse möglich sind.

I.) Die Abschätzung der Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme.

Eine erste, häufig übersehene Fehlerquelle beim Vergleich von beobachteter und berechneter Verbrennungswärme stellt die richtige Abschätzung der Verdampfungs- bzw. Sublimationsenergie dar, die man zur Umrechnung der experimentell bestimmten Verbrennungswärmen flüssiger und fester Substanzen auf den Gaszustand, für den allein das Additivitätsgesetz erfüllt ist, benötigt. Diese Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme ist aber für die Meßtemperatur (meistens 25°) nur selten bekannt. Man ist daher, wenn man die beobachteten Verbrennungswärmen auswerten will, oft auf Schätzungen angewiesen, die meistens mehr oder weniger willkürlich erfolgen und Fehler von mehreren kcal pro Mol aufweisen können¹⁾.

Zur Ausschaltung dieser Fehlermöglichkeit wurde versucht, die Verdampfungswärme bei 25° (λ_{25^0}), aus der sich für die kristallisierten Verbindungen die Sublimationswärme in einfacher Weise durch Addition der meist bekannten Schmelzwärme ergibt, aus der Siedetemperatur zu berechnen. Dies schien insbesondere aus dem Grunde möglich, weil einerseits die Verdampfungswärme beim Siedepunkt der absoluten Siedetemperatur nahezu proportional verläuft (TROUTONsche Konstante) und andererseits der Temperaturgradient $d\lambda/dt$ bei allen in dieser Richtung untersuchten Substanzen annähernd gleich groß ist, so daß eine einfache lineare Abhängigkeit der Verdampfungswärme bei 25° (oder einer beliebigen anderen Temperatur) von der Siedetemperatur (t) des betreffenden Stoffes zu erwarten war. Sie wurde aus im ganzen 48 experimentell bestimmten Einzelwerten, die den Handbüchern von Landolt-Börnstein und D'ANS-LAX entnommen wurden und den Siedebereich von -14° (Vinylchlorid) bis + 306° (Benzophenon) umfassen, zu

$$\lambda_{25^0} = 5.4 + 0.036 \cdot t \quad \text{kcal} \quad (2)$$

ermittelt und gibt die experimentell bestimmten Werte mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von ± 0.32 kcal wieder.

¹⁾ Z.B. nimmt G. W. Wheland in einer größeren Zusammenstellung (The theory of resonance and its application to organic chemistry, 3. Aufl., New York 1947, Kap. 3, S. 69-70, Tabelle 6) für Anthracen mit 21 kcal eine um 2 kcal niedrigere Sublimationswärme an als für Benzophenon, obgleich letzteres um 50° tiefer siedet und noch dazu eine um 2.4 kcal niedrigere Schmelzwärme aufweist als Anthracen. Hier liegt also bei einer der beiden Substanzen sicher ein Fehler von 3-4 kcal vor.

Die größten Abweichungen beobachtet man beim Essigsäureanhydrid und Methyläthylketon mit -1.6 und -0.75 kcal, doch sind diese Discrepanzen sicher z. Tl. auch auf ungenaue Messungen zurückzuführen. So schwanken z. B. für Benzophenon die Literaturangaben²⁾ zwischen 18.7 und 22.7 kcal für die Sublimationswärme (bzw., da die Werte für die Schmelzwärme $4-4.6$ kcal betragen, zwischen 14.1 und 18.7 kcal für die Verdampfungswärme) bei 25° , während der auf Grund von Gleichung 2 berechnete Wert mit 16.4 kcal ziemlich genau in der Mitte liegt. Die Gleichung 2 gibt die Verdampfungswärmen also mit wenigen Ausnahmen mit einer für unsere Zwecke ausreichenden Genauigkeit wieder und wurde daher in den folgenden Tafeln allgemein zur Berechnung noch unbekannter Verdampfungs- sowie nach Addition der Schmelzwärme auch Sublimationswärmern verwandt.

Allerdings ist der Gültigkeitsbereich der Gleichung 2 dadurch etwas eingeschränkt, daß diese nur die Verdampfungswärmen der schwach assoziierenden Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Äther, Ester, Nitrile, Oxoverbindungen und auch noch der Amine richtig wiedergibt, während die stark assoziierenden Oxyverbindungen und Carbonsäureamide wesentlich höhere Werte zeigen, die sich nicht mehr allgemein berechnen lassen. Hier gelang es nur, für die Verdampfungswärme der einfachen aliphatischen Mono- und Polyalkohole (bis zum Erythrit) bei 25° eine ähnliche Gleichung aufzustellen:

$$\lambda_{25^{\circ}} = 6.8 + 0.045 t \text{ kcal}, \quad (2a)$$

die aber bereits für die Phenole und Carbonsäuren nicht mehr gültig ist.

II.) Die Neufestlegung der Verbrennungswerte für die verschiedenen Bindungsarten.

Die bisher für die additive Berechnung gebräuchlichen Verbrennungswerte für die verschiedenen organischen Bindungstypen entsprechen nicht mehr der heute erreichten experimentellen Fehlergrenze. So weiß man z. B. auf Grund der Präzisionsmessungen der Hydrierungswärmen von B. Kistiakowski³⁾, daß die olefinische Doppelbindung je nach ihrem Substitutionsgrad eine innerhalb von 6 kcal schwankende Hydrierungswärme zeigt, also auch ihre Bildungs- und Verbrennungswärme innerhalb dieser Grenzen variieren muß. Trotzdem verwendet man für die additive Berechnung allgemein nur den einen Wert von 118.8 kcal. Ebenso wurden bisher für Molekülverzweigungen und ähnliche Strukturelemente keine besonderen Inkremente eingeführt, obgleich sie stets mit annähernd der gleichen Änderung der beobachteten Verbrennungswärme verbunden sind. Die Berücksichtigung derartiger Feinheiten ist aber für die Erhöhung der Genauigkeit der additiven Berechnung unerläßlich, worauf im neueren Schrifttum bereits mehrfach hingewiesen wurde⁴⁾. Abgesehen von einigen kleineren Korrekturen ist eine generelle Überholung des Verfahrens jedoch bisher unterblieben. Es wurden daher im folgenden alle früheren Konstanten verworfen und auf Grund eines umfassenden Versuchsmaterials, das nach Möglichkeit modernen Literaturangaben nach 1930 entnommen wurde, sämtliche Verbrennungswerte für die verschiedenen organischen Bindungsarten und Strukturelemente auf einheitlicher Basis neu berechnet. Die hierbei erhaltenen Konstanten sind in der Tafel 1 den bisher gebräuchlichen Werten, sowie den aus ersteren berechneten und daher gegen früher ebenfalls etwas veränderten Bindungsenergie-Konstanten gegenübergestellt, die wegen der Un-

²⁾ K. Neumann u. E. Völker, Ztschr. physik. Chem. [A] **161**, 39 [1932]; K. L. Wolf u. H. G. Trieschmann, Ztschr. physik. Chem. [B] **27**, 376 [1934].

³⁾ B. Kistiakowski und Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 65, 876 [1935]; **58**, 137, 146 [1936].

⁴⁾ Vergl. z. B. G. E. Coates u. J. E. Sutton, Journ. chem. Soc. London **1948**, 1187 und dort zitierte weitere Arbeiten.

Tafel 1. Verbrennungswerte und Inkremente für organische Bindungstypen in kcal/Mol

	Verbrennungswert		Bindungsenergie für	
	neu	alt ⁷⁾	$\lambda_G = 124.3$	$\lambda_G = 150$
C-C	49.3	50.8	59.9	72.7
C-H	54.0	53.3	86.5	92.9
Äthylen	121.6	118.8	96.8	122.5
C=C·R (z. B. im Propylen ⁵⁾)	119.1		99.3	125.0
R·C=C·R <i>cis</i> (allgem. u. im Sechsring ⁶⁾)	117.4		101.0	126.7
R·C=C·R <i>cis</i> (im Fünfring ⁵⁾)	115.7		102.7	128.4
R·C=C·R <i>trans</i> (allgemein ⁵⁾)	116.4		102.0	127.7
C=C:R ₂ (allgemein ⁵⁾)	117.2		101.2	126.9
R·C=C:R ₂ ⁵⁾	115.7		102.7	128.4
R ₂ :C=C:R ₂ ⁵⁾	115.4	103.0	128.7	
Acetylen	204.5	205.2	123.1	161.1
C≡C·R	197.7		129.9	168.4
R·C≡C·R	193.6		134.0	172.5
O-H im Wasser ⁶⁾)	5.25	5.25	110.2	
O-H in Alkoholen	7.5		107.9	
O-C (allgemein)	10.0	14.25	74.2	80.6
Formaldehyd	26.1	26.5	142.2	155.0
in anderen Aldehyden	19.8	19.5	148.5	161.3
in aromatischen Ketonen	> 15.0	16.5	< 153.3	< 166.1
höheren aliphat. Ketonen und Carbonsäurederivaten	13.5		154.8	167.6
N-H	30.5	30.6	83.7	
N-C	33.0	34.5	50.0	56.4
N=C in R·N=C·R	60.3	72.1	105.6	118.4
N≡C	97.6	105.2	151.3	170.6
S-H	67.0	67.0	87.5	
S-C	69.0	68.8	55.2	61.6
Cl-C	2.9	5.0	68.3	74.8
Br-C	21.7	23.8	59.8	66.2
J-C	32.7	34.8	47.5	53.9

Zusätzliche Inkremente für bestimmte Strukturelemente:

Molekülverzweigungen:			
 C-C-C Paraffine und Olefine	-1.7	O-CH ₃	+ 3.0
 Paraffine und Diamant	-4.2	Fünfring (allgemein)	+ 6.0
 Paraffine und Diamant	-4.2	Sechsring (allgemein)	+ 1.0
 C-C-O <i>sek.</i> Alkohole u. Ketone	-3.6	chelatarartige Wasserstoffbrücke	-7.0
 C-C-O Acetale u. Carbonsäureester	-11.8		

⁵⁾ R bedeutet in diesem Zusammenhang jeden einwertig gebundenen Rest außer Wasserstoff. ⁶⁾ = der halben Verdampfungswärme des Wassers, da Wasser bei der additiven Berechnung seiner „Verbrennungswärme“ als Gas, als Verbrennungsprodukt jedoch flüssig gerechnet wird. ⁷⁾ Dem Buch von Wheland (Fußn. ¹⁾, Kap. 3, S. 64, Tabelle 4) unverändert entnommen.

kenntnis der genauen Sublimationswärme des Graphits (λ_G) jeweils für die beiden am häufigsten diskutierten Werte angegeben wurden.

Über die Berechnung der neuen Konstanten ist im einzelnen folgendes nachzutragen:

1.) Im Gegensatz zur Theorie F. D. Rossini's⁸⁾, nach der die Verbrennungswärme der *n*-Paraffine erst oberhalb des Pentans streng dem Additionsgesetz gehorchen soll und in diesem Gebiet pro CH₂-Gruppe um 157.0 kcal zunimmt, zeigen die neuesten Werte⁹⁾, von der auch anderweitig erkennbaren Sonderstellung des Methans und Äthans abgesehen, bereits vom Propan ab einen streng linearen Anstieg, der bis zum Heptan innerhalb einer Fehlergrenze von nur $\pm 0.2\%$ der Gesamtverbrennungswärme durch die Gleichung:

$$V. W. \text{ Paraffin} = 58.7 + n \cdot 157.3 \text{ kcal} \quad (3)$$

(*n* = Zahl der C-Atome) wiedergegeben wird. Erst vom Nonan ab wird die Abweichung merklich größer, ohne jedoch bis zum Dodecan 0.5% der Gesamtverbrennungswärme des Paraffins zu überschreiten.

Immerhin deutet die gleichartige Abweichung bei den höheren Paraffinen (vergl. die Tafel 2) auf einen systematischen Fehler hin. Doch ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Bindungsenergie im Sinne Rossini's erst oberhalb des Heptans einen konstanten Endwert erreicht. Vielmehr spricht der streng lineare Anstieg vom Propan bis zum Heptan eher dafür, daß sich dieser konstante Endwert bereits beim Propan eingestellt hat, und daß bei den höheren Paraffinen sekundäre Effekte in Erscheinung treten. Als solche kommen einerseits experimentelle Fehler in Betracht (die meisten Korrekturen älterer Messungen führen zu einer Erhöhung der früheren Werte), andererseits muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die langen Ketten der höheren Paraffine verkümmern und dadurch auch im Gaszustand innermolekular etwas assoziieren, so daß ihre Verbrennungswärme etwas niedriger wird als sich für den idealen Gaszustand mit gestreckten Molekülen errechnet. Die Größenordnung des Effektes (etwa 8% der Verdampfungswärme) würde jedenfalls eine derartige Deutung zulassen.

Auch bei den verzweigten Paraffinen und einfachen alicyclischen Kohlenwasserstoffen beobachtet man nach Berücksichtigung der angeführten Inkremente mit nur einer größeren Ausnahme (Methylcyclohexan) im wesentlichen die gleiche Genauigkeit von $\pm 0.2\%$. Das Additivitätsgesetz ist bei diesen einfachen paraffinartigen Kohlenwasserstoffen also sehr streng erfüllt und die Gleichung 3 dürfte daher nicht nur gegenüber der erst oberhalb *n* = 5 gültigen Gleichung von Rossini ($V_{\text{Paraffin}} = 60.4 + n \cdot 157.0 \text{ kcal}$) und der von Weland¹⁾ angewandten Gleichung ($V_{\text{Paraffin}} = 55.8 + n \cdot 157.4$), deren konstantes Glied so niedriggehalten wurde, um auch den Methanwert und die Verbrennungswärmen der Isoparaffine einigermaßen richtig wiederzugeben, sondern auch gegenüber der von B. Eistert¹⁰⁾ zitierten, einer Privatmitteilung von

⁸⁾ Vergl. z. B. Journ. Res. nat. Bur. Standards **13**, 21 [1934] (C. 1934 II, 3603).

⁹⁾ Die in der Tafel 2 angeführten Werte für Methan bis Pentan wurden den Angaben von Rossini (vergl. Fußn.⁸⁾), der für Hexan den Angaben von Eistert (vergl. Fußn.¹⁰⁾) und die für Heptan bis Dodecan (nach Umrechnung auf den Gaszustand) den Angaben von Jessup (Journ. Res. nat. Bur. Standards **18**, 115 [1937] (C. 1937 II, 1988) entnommen.

¹⁰⁾ Chemismus und Konstitution, Stuttgart 1948, Anhang, S. 369; diese, dem Verfasser erst später bekannt gewordene Gleichung geht in ihrer ursprünglichen Form:

$$V. W. = 99.5 m + 28.97 n + 19.62 d + 48.75 a \quad (3a)$$

(*m* = Zahl der C-Atome; *n* = Zahl der H-Atome; *d* = Zahl der C=C-Doppelbindungen; *a* = Zahl der C=C-Dreifachbindungen) von den Verbrennungswerten der Atome aus und wurde daher oben auf die hier bevorzugte additive Berechnung aus den Verbrennungswerten der Bindungen umgerechnet. Sie erkauft den Vorteil der richtigen Wiedergabe

Kienietz entnommenen Gleichung ($V.W._{\text{Paraffin}} = 57.9 + n \cdot 157.45 \text{ kcal}$) den derzeit besten Ausdruck für die Verbrennungswärme der n -Paraffine darstellen. Sie wurde daher der Berechnung der in der Tafel I angeführten Verbrennungswerte für die C-C- und C-H-Bindung zugrunde gelegt.

Für den neuen Verbrennungswert der C-C-Bindung spricht weiterhin der Umstand, daß es mit seiner Hilfe möglich ist, erstmals auch die Verbrennungswärme des Diamanten mit der der einfachen aliphatischen Kohlenwasserstoffe zu vergleichen. Auf Grund des alten Wertes von 50.8 kcal errechnet sich die Verbrennungswärme des Diamanten zu 101.6 kcal, also um mehr als 7 kcal pro C-Atom zu hoch, d.h. die C-C-Bindung des Diamanten scheint um 3.6 kcal energieärmer zu sein als die der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und damit einen grundsätzlich anderen Charakter aufzuweisen. Nunmehr beträgt die Differenz jedoch nur noch 4.2 kcal pro C-Atom, also nahezu gerade soviel, wie die Differenz der Verbrennungswärme von n - und Neopentan, so daß man mit Hilfe des vom Diamanten abgeleiteten Inkrementes für das quartäre C-Atom die Verbrennungswärme des Neopentans innerhalb einer Fehlergrenze von nur 0.5%₀₀ richtig berechnen kann. Das einfachste mögliche quartäre C-Atom des Neopentans zeigt also hinsichtlich seiner Verbrennungswärme keinen wesentlichen Unterschied mehr gegenüber dem quartären C-Atom des Diamanten.

2.) Eine ähnlich genaue Ableitung der Verbrennungswerte für die verschiedenen Arten der olefinischen Doppelbindung ist auf Grund experimentell bestimmter Verbrennungswärmen nicht möglich, da bisher keine genügend große Anzahl geeigneter Testsubstanzen verbrannt worden ist. Hier kommt man jedoch auf dem folgenden Wege weiter: Aus den mit großer Genauigkeit bestimmten Hydrierungswärmen ($H_{y_{C=C}}$) zahlreicher Olefine³⁾ folgt mit der gleichen Genauigkeit der relative Unterschied der Bindungsenergien und damit auch der Verbrennungswärmen der in ihnen enthaltenen C=C-Doppelbindungen. Weiterhin kann man bei der streng erfüllten Additivität der Verbrennungswärmen der Paraffine die bei der Hydrierung einer einfachen C-C-Bindung (unter Zerlegung des Moleküls in zwei Bruchstücke) freiwerdende Wärme zu genau 9.6 kcal berechnen. Die Differenz der Hydrierungswärme einer Doppel- und Einfachbindung ist aber der Energiebetrag, um den die Doppelbindung energiereicher ist als zwei einfache Bindungen und um den infolgedessen die Verbrennungswärme einer jeden Doppelbindung größer sein muß als die von zwei Einfachbindungen, so daß sich für die Verbrennungswerte der verschiedenen Arten der C=C-Doppelbindung die einfache Beziehung ergibt:

$$V.W._{C=C} = 98.6 - 9.6 + H_{y_{C=C}} = 89 + H_{y_{C=C}} \text{ kcal} \quad (4)$$

Mit ihrer Hilfe wurden die in der Tafel I angeführten Konstanten für die verschiedenen Arten der olefinischen Doppelbindung errechnet¹¹⁾. Doch über des Äthan- und Cyclohexanwertes ohne zusätzliche Inkremente gegenüber der Gleichung 3 durch ein zu starkes Ansteigen der Verbrennungswärme mit wachsender Kettenlänge, so daß die niederen Glieder der Reihe zu niedrige und die höheren Glieder zu hohe Werte erhalten. Da jedoch der Äthanwert ohnehin aus der Reihe der übrigen Paraffine herausfällt und kein zwingender Grund besteht, daß die Methylengruppe des Cyclohexans bei Temperaturen weit oberhalb des absoluten Nullpunktes genau die gleiche Verbrennungswärme aufweist wie die der n -Paraffine, ist dieser Vorteil, alle Werte durch eine Gleichung wiederzugeben, nur scheinbar. Es wurde daher auch weiterhin an der Gleichung 3 festgehalten, die zwar für die genannten Sonderfälle zusätzliche Inkremente erfordert, dafür aber die Verbrennungswärme der n -Paraffine streng wiedergibt und infolgedessen am ehesten erhoffen läßt, die Verbrennungswerte und damit auch die Bindungsenergien der C-C- und C-H-Bindung richtig zu berechnen.

¹¹⁾ Die von Kistiakowski (vergl. Fußn.³⁾) angeführten Werte gelten für eine Reaktionstemperatur von 82–83°, müssen hier also noch auf die Temperatur 25° umgerechnet werden. Sie vermindern sich dadurch durchschnittlich um 0.2 kcal pro Mol.

lagern sich ihnen bei den drei- und vierfach alkylierten Äthylen-Derivaten noch ein bzw. zwei Inkremente für die Molekülverzweigung sowie gegebenenfalls auch die des Fünf- bzw. Sechsringses, da diese Inkremente ohne jede Einschränkung für alle verzweigten Kohlenstoffketten bzw. sämtliche Ringsysteme gelten, ohne einer bestimmten Bindung zugeordnet werden zu können.

Tafel 2. Beobachtete und berechnete Verbrennungswärmen mesomeriefreier Kohlenwasserstoffe in kcal/Mol.

	$\lambda^{12)}$	Verbrennungswärme (Gas)			Δ V.W.
		beobacht.	ber. neu	ber. alt	
Methan	--	212.8	216.0	213.2	+3.2
Äthan	--	372.8	373.3	370.6	+0.5
Propan	--	530.6	530.6	528.0	± 0
<i>n</i> -Butan	--	687.9	687.9	685.4	± 0
<i>n</i> -Pentan	--	845.3	845.2	842.8	-0.1
<i>n</i> -Hexan	--	1002.6	1002.5	1000.2	-0.1
<i>n</i> -Heptan	8.9	1159.7	1159.8	1157.6	+0.1
<i>n</i> -Octan	(9.9)	1316.7	1317.1	1315.0	+0.4
<i>n</i> -Nonan	(10.8)	1473.7	1474.4	1472.4	+0.7
<i>n</i> -Decan	(11.6)	1630.9	1631.7	1629.8	+0.8
<i>n</i> -Undecan	(12.4)	1788.2	1789.0	1787.2	+0.8
<i>n</i> -Dodecan	(13.1)	1945.3	1946.3	1944.6	+1.0
Cyclopentan	(7.2)	792.4	792.5	787.0	+0.1
Cyclohexan	(8.0)	944.8	944.8	944.4	± 0
<i>i</i> -Butan	--	686.3	686.2	685.4	-0.1
<i>i</i> -Pentan	--	843.4	843.5	842.8	+0.1
Methyl-cyclopentan	(8.0)	948.4	948.1	944.4	-0.3
Äthyl-cyclopentan	(9.1)	1105.6	1105.4	1101.8	-0.2
Methyl-cyclohexan	(9.0)	1099.4	1100.4	1101.8	+1.0
Neopentan	--	840.6	841.0	842.8	+0.4
Diamant (pro C-Atom)	--	94.45	94.4	101.6	-0.05
Äthylen	--	337.3	337.6	332.0	+0.3
Propylen	--	492.1	492.4	489.4	+0.3
Butylen-1	--	649.7	649.7	646.8	± 0
Butylen-2 (<i>cis</i>)	--	647.9	648.0	646.8	+0.1
Butylen-2 (<i>trans</i>)	--	647.0	647.0	646.8	± 0
<i>i</i> -Butylen	--	646.1	646.1	646.8	± 0
Trimethyläthylen	--	801.7	801.9	804.2	+0.2
Cyclohexen	(8.3)	901.4	903.9	905.8	+2.5
<i>cis</i> -Dekalin	(12.0)	1513.8	1512.9	1518.2	-0.9
<i>trans</i> -Dekalin	(12.4)	1509.5	1512.9	1518.2	+3.4
Limonen	(11.8)	1484.0	1486.2	1496.8	+2.2
Camphen	(11.9)	1480.6	1476.9	1479.6	-3.7

Wie ebenfalls aus der Tafel 2 hervorgeht, vermag man mit diesen indirekt aus der Hydrierungswärme abgeleiteten Verbrennungswerten für die verschiedenen C-C-Bindungsarten die Verbrennungswerte der meisten der angeführten Olefine mit der gleichen Genauigkeit von $\pm 0.2\%$ zu berechnen wie die der Paraffine. Eine größere Ausnahme machen nur der wahrscheinlich nicht sehr

¹²⁾ Die zur Umrechnung der Literaturwerte auf den Gaszustand verwandte Verdampfungswärme flüssiger bzw. Sublimationswärme fester Substanzen bei 25°. Die nicht eingeklammerten Werte (vergl. auch die Tafeln 3 u. 4) sind der Literatur entnommen, die eingeklammerten Werte auf Grund der Gleichung 2 berechnet.

genau vermessene Cyclohexenwert¹³) sowie die komplizierteren Ringmoleküle des Dekalins, Camphens und Limonens. Der ebenfalls die genannte Fehlergrenze etwas überschreitende Äthylenwert ist dagegen nur eine scheinbare Ausnahme, da er sich rechnerisch von dem ebenfalls zu hoch berechneten Äthanwert ableitet.

3.) Im Gegensatz zu diesen sehr genau bestimmten Verbrennungswerten für die C-H-, C-C- und C=C-Bindungen sind alle anderen in der Tafel I angeführten Konstanten mit einer etwas größeren Unsicherheit belastet, teils, weil die Verbrennungswerte, wie z. B. die der RC=CH- und RC=CR-Bindung oder das Acetal-Inkrement nur aus der, noch dazu etwas unsicheren Verbrennungswärme einer einzigen Substanz abgeleitet werden konnten, teils, weil die beobachteten Verbrennungswärmen nicht eindeutig sind (z. B. liegen für die Verbrennungswärme des Hexylalkohols zwei um mehr als 4 kcal differierende Literaturangaben vor¹⁴), zwischen denen der berechnete Wert etwa in der Mitte liegt), teils aber auch, weil bei den polaren Sauerstoffverbindungen das Additivitätsgesetz nicht mehr streng erfüllt zu sein scheint. Insbesondere die für die C=O-Doppelbindung der Ketone berechneten Werte schwanken zwischen 12.0 kcal beim Dipropylketon und 19.6 kcal beim Aceton. Eine weitere Schwierigkeit tritt bei der C-N- und C-S-Bindung insofern hinzu, als hier nur relativ wenige Testsubstanzen verbrannt worden sind, so daß man für sie vorläufig nur einen einzigen Mittelwert angeben kann, obgleich sicher auch hier, ähnlich wie bei der C-O-Bindung, durch Einführung zusätzlicher Inkremente für die N-CH₃ (bzw. S-CH₃)-Bindung und die verschiedenen Möglichkeiten der Molekülverzweigung eine erhebliche Steigerung der Genauigkeit zu erwarten ist. Allerdings scheinen, wie aus den Verbrennungswärmen einiger weniger Methylverbindungen hervorgeht, die Unterschiede hier wesentlich geringer zu sein als bei der C-O-Bindung.

4.) Die recht genau zu 17.5 kcal bestimmte Summe der Verbrennungswerte der O-H- und C-O-Bindung der primären Alkohole ist um etwa 2.25 kcal höher als die entsprechende Summe der Verbrennungswerte der O-H-Bindung des Wassers und der C-O-Bindung primärer Äther. Da hier keine Möglichkeit besteht zu entscheiden, welche dieser beiden Bindungen sich in Alkoholen anders verhält als im Wasser bzw. in den Äthern, wurde willkürlich der Verbrennungswert der O-H-Bindung in den Alkoholen so festgesetzt, daß die C-O-Werte in gleicher Weise für Alkohole und Äther gelten.

5.) Der Wert für die R·C=N·R-Bindung wurde aus den von Coates und Sutton⁴) experimentell bestimmten Verbrennungswärmen des *n*-Butyl-isobutylidenamins (1305.5 kcal für den Gaszustand) und des Benzylidenanils (1659.5 kcal für den Gaszustand) neu berechnet. Hierbei ergab sich im Gegensatz zu den Angaben der genannten Autoren eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den aus beiden Verbindungen berechneten Werten (60.4 und 60.1 kcal), wenn man die zunächst unbekannte Mesomerie-Energie der Benzol-

¹³) Die Hydrierungswärme des Cyclohexens stimmt genau mit der anderer *cis*-Dialkyl-äthylen-Derivate überein und spricht damit für eine um 2.7 kcal niedrigere Bildungsenergie als der hier angeführte experimentell bestimmte Verbrennungswert. Eine derartige, weit außerhalb der Fehlergrenze liegende Discrepanz muß aber auf einen Meßfehler bei einer der beiden Methoden zurückzuführen sein und zwar bei der schon mehrfach erwähnten Genauigkeit der Hydrierungsmethode wahrscheinlich bei der Bestimmung der Verbrennungswärme.

¹⁴) In Landolt-Börnsteins Tabellen ist auf Grund des von Rossini (C 1934 II, 3603) angeführten Wertes von 950.55 für die flüssige Substanz die Verbrennungswärme für den Gaszustand zu 963.6 kcal angegeben, während sich nach D'Ans-Lax die Werte zu 952.6 (flüssig) und 968.1 (gasförmig für 20° C) berechnen.

Tafel 3. Verbrennungswärme und Mesomerie-Energie aromatischer Kohlenwasserstoffe und einiger Heterocyclen.

	$\lambda^{12)}$	Verbrenn.-Wärme (Gas)		Mes.-Energie ber. aus		
		beob.	ber. neu	V.W. ¹⁵⁾ neu	Hy.W. ¹⁶⁾	V.W.alt ¹⁵⁾
Benzol	8.0	789.2	825.1	35.9	36.0	39.4
Toluol	9.4	944.6	979.0	34.4	(35.0)	41.4
Äthylbenzol	9.9	1101.9	1136.3	34.4	35.0	41.5
Styrol	(10.6)	1060.0	1098.1	38.1	36.9	44.8
<i>o</i> -Xylol ¹⁷⁾	(10.0)	1102.4	1133.6	31.2	(34.0)	41.0
<i>m</i> -Xylol	(10.0)	1103.7	1132.9	29.2	(34.0)	39.7
<i>p</i> -Xylol	(10.0)	1102.4	1132.9	30.5	(34.0)	41.0
Mesitylen	(11.3)	1254.3	1286.8	32.5	33.1	46.5
Pseudocumol	11.4	1254.0	1288.1	34.1	(33.0)	46.8
Durol	(17.4)	1406.3	1442.1	35.8	(33.0)	51.9
Isodurolo ¹⁷⁾	(12.4)	1402.8	1442.1	39.3	(33.0)	55.4
Prehnitolo ¹⁷⁾	(12.7)	1405.5	1442.8	37.3	(33.0)	52.7
<i>m</i> -Cymol	(11.8)	1414.1	1445.8	31.7	(34.0)	44.1
<i>p</i> -Cymol	(11.8)	1410.8	1445.8	35.0	(34.0)	47.4
Tetralin ¹⁷⁾	(12.8)	1353.5	1390.5	37.0	(34.0)	48.9
Pentamethylbenzol	(16.7)	1565.5	1597.4	31.9	(33.0)	50.1
Hexamethylbenzol	(19.9)	1726.3	1752.7	26.4	(33.0)	46.7
Diphenyl	(19.0)	1513.7	1584.7	71.0	(73.5)	87.7
Diphenylmethan	(19.2)	1675.0	1742.0	67.0	(70.0)	83.8
Fluoren ¹⁷⁾	(23.0)	1608.0	1683.9	75.9	(71.5)	95.0
Dibenzyl	(21.2)	1829.3	1899.3	70.0	(70.0)	86.9
Dihydroanthracen ¹⁷⁾	(23.0)	1766.9	1836.2	69.3	(68.0)	93.5
<i>trans</i> -Stilben	(23.6)	1781.5	1858.6	77.1	(77.0)	96.1
Triphenylmethan	(23.5)	2411.6	2503.3	91.7	(105)	120.0
Tetraphenylmethan	(26.2)	3134.3	3263.8	129.5	(140)	170.1
1.3.5-Triphenylbenzol ..	(30.0)	2955.0	3103.9	148.9	(149)	192.0
Naphthalin ¹⁷⁾	17.8	1249.7	1310.7	61.0	(60.0)	75.5
β -Methyl-naphthalin ¹⁷⁾ ..	(17.0)	1400.0	1464.6	63.7	(60.0)	81.7
α,α -Dinaphthyl ¹⁷⁾	(29.1)	2427.5	2555.9	128.4	(123.5)	168.5
Acenaphthon	(19.8)	1512.4	1566.5	54.1	(60.0)	71.8
Anthracen ¹⁷⁾	(25.0)	1709.8	1795.6	85.8	(90)	112.0
Phenanthren ¹⁷⁾	(22.1)	1697.1	1796.3	99.2	(90)	124.7
Chrysen ¹⁷⁾	(28.5)	2162.5	2283.3	120.8	(120)	155.9
Pyren	(26.0)	1899.0	2007.9	108.9	(110)	143.2
Perylon ¹⁷⁾	(30.0)	2366.5	2492.8	126.3	(127)	172.3
Graphit (pro Sechsering)	(3.0)	191.2	211.9	20.7	(20)	29.2
Furan	6.6	506.9	523.1	16.2	17.2	23.2
Pyrrrol	(10.1)	578.0	599.6	21.6	--	23.2
Thiophen	(8.0)	612.0	641.1	29.1	--	27.2
Pyridin	(9.6)	669.8	697.7	27.9	--	42.3
Chinolin ¹⁷⁾	(14.0)	1136.0	1185.3	48.4	--	72.0

¹⁵⁾ V.W. = Verbrennungswärme; die Berechnung erfolgte auf Grund der Gleichung 1.

¹⁶⁾ Hy.W. = Hydrierungswärme. Die nicht eingeklammerten Werte errechnen sich aus den von Kistiakowski experimentell bestimmten Hydrierungswärmen, sind also wahrscheinlich sehr genau, während die eingeklammerten Zahlen mangels experimenteller Unterlagen auf Schätzungen beruhen. Hierbei wurde für jeden Benzolkern mit einer Seitenkette eine Mesomerie-Energie von 35 kcal (Äthylbenzolwert), mit zwei Seitenketten von 34 kcal (Mittel zwischen Äthylbenzol und Mesitylenwert) sowie mit drei und mehr Seitenketten von 33 kcal (Mesitylenwert) angenommen. Ferner wurde für jede Konjugationsstelle zwischen zwei Benzolkernen, zwei olefinischen Doppelbindungen oder auch einem Benzolkern und

kerne und des N-Atoms mit dem einen Benzolkern im Benzylidenanil durch direkten Vergleich mit den experimentell gefundenen Verbrennungswärmen des Anilins und Toluols (vergl. die Tafel 3 und 4) auf Grund der folgenden Gleichung eliminiert:

$$\begin{aligned} V.W. \cdot C=N &= V.W. \cdot \text{Benz.-anil} - V.W. \cdot \text{Toluol} \\ - V.W. \cdot \text{Anilin} + 2 V.W. \cdot C-H &+ 2 V.W. \cdot N-H = 60.1 \text{ kcal.} \end{aligned}$$

6.) Die angeführten Werte für die C-Cl-, C-Br- und C-J-Bindung, die für die vorliegende Abhandlung von geringerem Interesse sind, wurden nicht neu abgeleitet, sondern nur aus den bisher gebräuchlichen Konstanten auf den veränderten C-C- und C-H-Wert umgerechnet, denn jede Veränderung dieser beiden Grundkonstanten zieht automatisch eine Änderung sämtlicher anderen Werte mit sich. Die alten und neuen Verbrennungswerte dürfen daher niemals ohne eine solche Umrechnung nebeneinander verwandt werden.

III.) Die Mesomerie-Energie von Kohlenwasserstoffen.

Die Berechnung der Mesomerie-Energie auf Grund der Gleichung 1 wurde zunächst für eine Reihe von aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie für einige einfache heterocyclische Ringsysteme durchgeführt, bei denen auf Grund der besonders sorgfältig bestimmten Verbrennungswerte der C-H-, C-C- und C=C-Bindungen die geringsten systematischen Fehler zu erwarten waren. Die erzielten Ergebnisse sind in der Tafel 3 den aus den Hydrierungswärmen sowie den nach dem alten Verfahren berechneten Werten gegenübergestellt.

Als wichtigstes Ergebnis dieser Berechnung ist festzustellen, daß die neuen Werte durchweg wesentlich tiefer liegen als die früheren, und daß keine systematischen Abweichungen von den aus der Hydrierungswärme erhaltenen bzw. anderweitig abgeschätzten Mesomerie-Energie-Werten mehr auftreten. Beide Reihen stimmen in 23 von 37 Fällen innerhalb einer Fehlergrenze von ± 2 kcal pro Benzolkern überein und in weiteren 8 Fällen überschreitet die Abweichung noch nicht 4 kcal pro Benzolkern. Nur bei 6 Verbindungen ist die Discrepanz größer und erreicht beim Hexamethylbenzol und Isodurool mit -6.6 bzw. $+6.3$ kcal pro Benzolkern ihren Höchstwert. Hier kann man natürlich nicht mehr von einer direkten Übereinstimmung sprechen, obgleich die Werte immer noch besser sind als die Mehrzahl der nach dem alten Verfahren berechneten Konstanten.

Die Verhältnisse werden noch etwas günstiger, wenn man sich auf die 24 wichtigeren Verbindungen beschränkt, die pro Benzolring bzw. pro kondensiertes aromatisches Ringsystem höchstens einen Substituenten enthalten. Hier beobachtet man bei 15 Substanzen eine Fehlerbreite von nur ± 1.0 kcal, während die Grenze von 2 kcal lediglich 5 mal und die von 4.5 kcal überhaupt nicht überschritten wird. Von den fünf die 2-kcal-Grenze überschreitenden Ausnahmefällen ist der auffallend niedrige Acenaphthenwert sehr wahrscheinlich durch die nicht unbeträchtliche Ringspannung des in *peri*-Stellung an den Naphthalinkern angegliederten Fünfringes bedingt. Ebenso besteht durchaus die Möglichkeit, daß sich das Tetraphenylmethanmolekül infolge der Zusammenballung der vier raumbbeanspruchenden Phenylgruppen um das zentrale C-Atom in einem gewissen Spannungszustand befindet und daher eine zu niedrige Mesomerie-Energie zeigt. Umgekehrt steht die relativ hohe Mesomerie-Energie des Phenanthrens mit seinem chemischen Verhalten durchaus im Einklang (s. u.) und auch beim Fluoren muß mit der Möglichkeit einer inten-

einer olefinischen Doppelbindung der von der Butadienhydrierung abgeleitete Wert von 3.5 kcal eingesetzt. Bezügl. der Abschätzung der wahrscheinlichsten Mesomerie-Energie für die kondensierten Ringsysteme vergl. S. 368.

¹⁷⁾ Beim *o*-Xylol, Naphthalin und ähnlichen Verbindungen, für deren verschiedene Grundstrukturen sich verschiedene Werte für die Verbrennungswärme der mesomeriefreien Verbindung errechnen, wurde ein Mittelwert eingesetzt.

siveren Mesomerie zwischen den beiden Benzolkernen gerechnet werden als etwa beim Diphenylmethan. Bei dieser Gruppe von Verbindungen fällt also nur der Triphenylmethanwert ernstlich aus der Reihe.

Unerklärlich und ohne jede erkennbare Systematik erscheint dagegen das Verhalten der angeführten 13 Polyalkylbenzole (einschließlich Tetralin), bei denen in 10 Fällen die Fehlergrenze von ± 2 kcal überschritten wird, denn die beobachteten Abweichungen beschränken sich eigenartigerweise ausschließlich auf die Verbindungen mit einer geraden Anzahl von Substituenten und liegen entweder wesentlich zu tief (zwei und sechs Alkylreste) oder wesentlich zu hoch (vier Alkylreste).

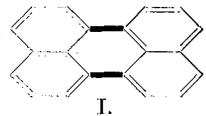
Alles in allem liegt aber kein Grund vor, wegen dieses unerwarteten, z.Zt. noch nicht geklärten Verhaltens der Polyalkylbenzole die Methode zu verwerfen, zumal gerade die wichtigen und bisher kaum anderweitig untersuchten polycyclischen Verbindungen sehr „vernünftige“ Werte liefern. Von besonderem Interesse sind vor allem die angeführten 10 Beispiele der höher kondensierten aromatischen Ringsysteme, bei denen erstmals auch die mutmaßliche Mesomerie-Energie des Graphits¹⁸⁾ berücksichtigt werden konnte, denn sie geben einen gewissen Aufschluß über das Anwachsen der Mesomerie-Energie beim Übergang vom niedermolekularen Benzol zum hochmolekularen Graphit. Auch hier erweisen sich die nach dem neuen Verfahren erhaltenen Werte als wesentlich niedriger als man früher angenommen hatte und liegen, wenn man zum besseren Vergleich die Durchschnittswerte pro Sechsring betrachtet, sogar noch wesentlich unter dem des Benzols. Trotzdem scheinen sie nicht zu niedrig zu sein, denn bereits beim Naphthalin muß man, worauf schon die gegenüber Benzol gesteigerte Reaktionsfähigkeit hindeutet, mit einer deutlich verminderten Aromatisierungsenergie pro Sechsring rechnen, die auch von anderer Seite¹⁹⁾ auf etwa 31–32 kcal geschätzt wird. Weiterhin steht für die Abschätzung der Mesomerie-Energie der höherkondensierten Ringsysteme eine sehr einfache Näherungsgleichung von Whelan²⁰⁾ zur Verfügung, auf Grund derer diese Energie nahezu proportional der Anzahl derjenigen Einfachbindungen anwächst, die im Rahmen der Mesomerie in Doppelbindungen übergehen können. Hierbei muß man für jede Einfachbindung, die unter Ausbildung einer energetisch gleichwertigen Grundstruktur (gleiche Anzahl von Doppelbindungen) Doppelbindungscharakter annehmen kann, einen Energiebeitrag von 12 (vom Benzol abgeleitet) oder zum mindesten von 10 kcal (vom Naphthalin abgeleitet) erwarten, während jede Einfachbindung, die wie im Butadien nur in aktiven Grenzstrukturen mit einer um 1 verminderten Anzahl von Doppelbindungen Doppelbindungscharakter annehmen kann, einen Energiebeitrag von nur etwa 3.5 kcal liefert.

¹⁸⁾ Die einzige Schwierigkeit, die der Berechnung der Mesomerie-Energie des Graphits aus der gerade hier experimentell sehr genau bestimmten Verbrennungswärme entgegensteht, bereitet die Abschätzung seiner „Sublimations-Energie“, d.h. in diesem Falle nicht etwa seiner Aufspaltung in Atome, sondern der Trennung der großen Flächenmoleküle voneinander, denn nur für die „gasförmigen“ Flächenmoleküle kann man die Verbrennungswärme additiv berechnen. Diese Abschätzung ist aber näherungsweise möglich, da die zwischenmolekularen Kräfte, die die Flächenmoleküle im Kristall zusammenhalten, sicher im wesentlichen nur zwischen den direkt benachbarten, d.h. hier zwischen den direkt übereinander angeordneten Atomen der verschiedenen Flächenmoleküle wirksam sind. Die Sublimationsenergie pro C-Atom sollte daher bei Flächenmolekülen verschiedener Größe annähernd konstant sein. Das ist nun in der Tat bereits bei niedermolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen in erstaunlichem Maße der Fall, und zwar sinkt, wie im einzelnen aus der Tafel 3 zu entnehmen ist, die Sublimationswärme je

Berechnet man nun auf dieser Grundlage unter Annahme des vom Naphthalin abgeleiteten Energiebeitrages von 10 kcal pro Einfachbindung der ersten Art die für die angeführten höher kondensierten Ringsysteme zu erwartende Mesomerie-Energie, so erhält man die in der Spalte 5 angeführten Werte, die (mit Ausnahme des Phenanthrenwertes) innerhalb einer Fehlergrenze von nur ± 0.5 kcal pro Einfachbindung mit den aus den Verbrennungswärmen berechneten Konstanten übereinstimmen. Die neue Berechnungsmethode liefert also nicht nur Werte, die zu der Mesomerie-Energie des Naphthalins in naher Beziehung stehen, sondern gibt gleichzeitig den ersten experimentellen Anhaltspunkt dafür, daß der Quotient aus der Gesamtmesomerie-Energie und der Zahl der Einfachbindungen erster Art nicht mehr wesentlich unter den beim Naphthalin beobachteten Wert absinkt, d. h., daß sich die Aromatisierungsenergie aller kondensierten aromatischen Ringsysteme vom Naphthalin bis zum hochmolekularen Graphit mit hoher Annäherung additiv aus gleichen Energiebeiträgen der mesomeriefähigen Einfachbindungen zusammensetzt.

Wie scharf hierbei auch scheinbar geringfügige Strukturelemente durch die Verbrennungswärme erfaßt werden, sei kurz an zwei Beispielen erläutert.

1.) Das Perylen enthält auf Grund der angegebenen Strukturformel (I) in jeder der möglichen Grundstrukturen 14 einfache und 10 Doppelbindungen. Hier sollte man daher bei oberflächlicher Betrachtung eine Mesomerie-Energie von 140 kcal erwarten, während der mit Hilfe der Gleichung I berechnete Wert nur 126.3 kcal beträgt. Eine durch diese Discrepanz angeregte genaue Nachprüfung der Mesomerieverhältnisse zeigte jedoch, daß nicht alle Ringbindungen des Perylens gleichwertig sind, da die die beiden Molekülhälften verbindenden zwei Einfachbindungen des mittleren Ringes (in der Formel durch Fettdruck hervorgehoben) nicht unter Erhaltung der Gesamtzahl der Doppelbindungen Doppelbindungseigenschaften annehmen können. Das Perylenmolekül enthält also nur 12 voll mesomeriefähige Einfachbindungen der ersten Art und zwei Einfachbindungen der zweiten Art, so daß sich die zu erwartende Mesomerie-Energie in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund zu nur 127 kcal errechnet. Hier kommt also die Tatsache, daß die beiden mittleren Bindungen nicht voll an der Mesomerie teilnehmen können, bereits deutlich in der Verbrennungswärme zum Ausdruck.

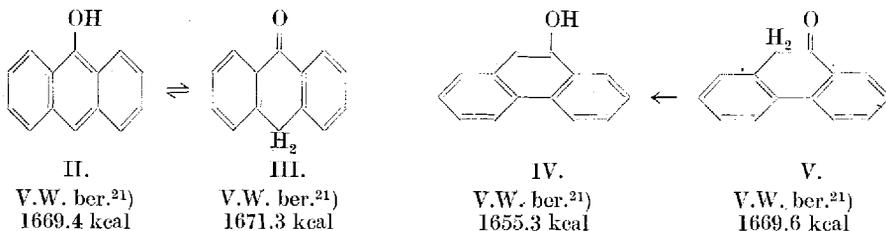


C-Atom von 1.9 beim Benzol (hier muß zu der in der Tafel 3 angeführten Verdampfungswärme noch die Schmelzwärme addiert werden) über 1.8 beim Naphthalin und Anthracen, 1.6 beim Phenanthren und Chrysen auf 1.5 kcal beim Pyren und Perylen ab. Sie nähert sich also in dem Maße, in dem bei größeren Molekülen die Anziehung zwischen den in der gleichen Ebene liegenden Nachbarmolekülen mehr und mehr vernachlässigt werden kann, einem Endwert von vielleicht 1.5 kcal pro C-Atom der sicher innerhalb einer Fehlergrenze von höchstens ± 0.5 kcal die „Sublimationswärme“ des Graphits richtig wiedergibt. Da auf jeden Sechsring im Durchschnitt nur zwei C-Atome und damit auch 2 Molekülverzweigungen sowie eine tetrasubstituierte Doppelbindung und zwei einfache C-C-Bindungen entfallen, beträgt also die beobachtete Verbrennungswärme der gasförmigen Flächenmoleküle pro Sechsring ziemlich genau $2 \times (94.1 + 1.5) = 191.2$ kcal, der ein für die mesomeriefreie Verbindung berechneter Wert von 211.9 kcal gegenübersteht.

¹⁹⁾ Z. B. diskutiert R. Hujsen (A. 559, 115, 151 [1947]) einen Wert von etwa 63 kcal für die Gesamtaromatisierungsenergie des Naphthalinsystems, den er aus der unmittelbar über die Verbrennungswärme (bzw. Bildungsenergie) des kristallisierten Naphthalins und des flüssigen Dekalins berechneten totalen Hydrierungswärme des Naphthalins ableitet. Dieser Wert, der bei Berücksichtigung der für Dekalin und Naphthalin ziemlich differierenden Verdampfungs- bzw. Sublimationswärmen noch etwas absinken würde, stimmt auch befriedigend mit dem nach verschiedenen Verfahren theoretisch zu annähernd 1.8 berechneten Verhältnis der Mesomerie-Energie des Naphthalins zu der des Benzols überein (vergl. die von R. Hujsen A. 559, 115, Anm. 49 angeführte Zusammenstellung).

²⁰⁾ Vergl. Fußn. 1), Buch, S. 79.

2.) Auch die angeführte Ausnahmestellung des Phenanthrens (und in schwächerem Ausmaß auch die des Anthracens) ist nicht auf experimentelle Fehler zurückzuführen, sondern nur der energetische Ausdruck auch anderweitig erkennbarer individueller Eigentümlichkeiten dieser Verbindungen. So folgt z.B. aus der Tatsache, daß die Aromatisierungsenergie des Anthracens mit 85,8 kcal relativ niedrig ist, daß zur Aufhebung der Aromatisierung des mittleren Ringes unter Ausbildung einer Dihydroanthracenstruktur (Mesomerie-Energie = 69,3 kcal, vergl. Tafel 3)) nur eine Energiezufuhr von 17,5 kcal, also weniger als die Hälfte der Mesomerie-Energie des Benzols, erforderlich ist. Der mittlere Ring des Anthracens sollte daher etwa die gleiche Aktivität wie der Furanring zeigen. In Übereinstimmung hiermit sind beide Verbindungen als einzige aromatische Bindungssysteme zur Diensynthese befähigt. Ebenso werden gerade bei Annahme einer Differenz von 17,5 kcal zwischen der Mesomerie-Energie des Anthracens und Dihydroanthracens, das sich vom Anthracen ableitende Anthranol-(9) (II) und das sich vom Dihydroanthracen ableitende Anthron-(9) (III) annähernd energiegleich, so daß ihre Tautomerie (vergl. auch S. 374) ohne weiteres verständlich wird:



Beim Phenanthren ist dagegen zur Aufhebung der Aromatisierung des mittleren Ringes unter Ausbildung einer Diphenyl-Struktur bereits ein Energieaufwand von 28,2 kcal erforderlich. Hier errechnet sich infolgedessen zwischen dem allein beständigen Phenanthrol-(9) (IV) und dem Phenanthron-(9) (V) eine Differenz der Verbrennungswärmen von 14,3 kcal, und man beobachtet keine Tautomerie mehr.

Auch bei den am Schluß der Tafel 3 angeführten einfachen Heterocyclen führt die neue Berechnungsmethode zu brauchbaren Mesomerie-Energie-Werten, wie die gute Übereinstimmung des Furanwertes mit dem aus der Hydrierungswärme berechneten, sowie das parallel mit der allmählichen Stabilisierung des Moleküls erfolgende Ansteigen der Mesomerie-Energie in der Reihe Furan < Pyrrol < Thiophen auf annähernd den Benzolwert zeigt. Lediglich der Pyridin- und Chinolinwert erscheinen etwas niedrig. Im ganzen dürfte bei diesen 5 Verbindungen die Genauigkeit der Methode etwas geringer sein als bei den reinen Kohlenwasserstoffen, worauf im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen wird.

IV.) Sonstige Mesomerie-Probleme.

Im Gegensatz zu der relativ einfach zu berechnenden Mesomerie-Energie der Kohlenwasserstoffe tauchen bei allen Mesomerie-Erscheinungen, an denen auch Heteroatome beteiligt sind, größere Schwierigkeiten auf, und die auf Grund der Verbrennungswärme berechneten Energiewerte erscheinen wesentlich unsicherer. Insbesondere besteht hier die Möglichkeit, daß infolge Überlagerung mehrerer Effekte die Differenz zwischen berechneter und beobachteter Verbrennungswärme nicht mehr exakt mit der Mesomerie-Energie übereinstimmt, daß also die Gleichung 1 nicht mehr oder zum mindesten nicht ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen angewandt werden darf.

²¹⁾ Unter Berücksichtigung der in der Tafel 3 für Anthracen (85,8), Dihydroanthracen (69,3), Phenanthren (99,2) und Diphenyl (71,0) angegebenen Werte für die Mesomerie-Energie.

So muß z.B. mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die von einem doppelt gebundenen C-Atom ausgehenden einfachen C-C-, C-O- und C-N-Bindungen eine andere Bindungsenergie und damit auch eine andere Verbrennungswärme zeigen als die von einem gesättigten C-Atom ausgehenden Bindungen. Diese im einzelnen nicht näher bekannten Änderungen der Bindungsenergie werden bei der einer Doppelbindung benachbarten C-C-Bindung in der Verbrennungswärme der isolierten C=C- oder auch C=O-Bindung mit erfaßt, so daß sie sich bei der Berechnung der Mesomerie-Energie konjugierter Systeme aus der Differenz von berechneter und beobachteter Verbrennungswärme herausheben. Will man dagegen die Mesomerie-Energie der Systeme $C=C\bar{O}$ oder $C=C\bar{N}$ bestimmen, kann man beide Effekte nicht mehr voneinander trennen und keine Aussagen darüber machen, welcher Anteil der Differenz von berechneter und beobachteter Verbrennungswärme auf die Mesomerie-Energie und welcher auf eine eventuelle Änderung der Bindungsenergie der C-O- bzw. C-N-Bindung entfällt. Das ist auch über die Hydrierungswärme nicht möglich, so daß die oben beschriebene Übereinstimmung der nach beiden Methoden berechneten Mesomerie-Energie-Werte des Furans nur die erzielte Verbesserung der Verbrennungsmethode, nicht aber die grundsätzliche Richtigkeit des angegebenen Energiewertes beweist.

Man ist daher bei derartigen Verbindungen vielfach an der Grenze der Leistungsfähigkeit der Methode angelangt, wie im folgenden an Hand einiger weiterer Beispiele diskutiert werden soll.

1.) Für die Konjugation der olefinischen mit der Carbonyl-Doppelbindung sollte die Gleichung 1 an sich noch genau gelten. Trotzdem ist die Mesomerie-Energie gerade dieses Systems nur sehr schwer genau zu bestimmen, weil der Verbrennungswert der C=O-Doppelbindung innerhalb weiter Grenzen schwankt (s. Tafel 1). Versucht man z. B., mit Hilfe des aus der Mehrzahl der aliphatischen Ketone abgeleiteten Verbrennungswertes von 13.5 kcal für die Carbonylgruppe die Mesomerie-Energie der aromatischen Ketone oder des Chinons zu berechnen, so erhält man eine Gesamtmesomerie-Energie, die beim Chinon negativ und beim Acetophenon kleiner ist als die des bei der Reduktion der Carbonylgruppe entstehenden Kohlenwasserstoffs. Die über die Aromatisierungsenergie hinaus auftretende zusätzliche Mesomerie-Energie des $C=C=O$ -Systems ($\Delta_{M.E.}$ in der Tafel 4) wäre hier also ebenfalls negativ. Erst bei Annahme eines Verbrennungswertes von 15 kcal für die C=O-Bindung erhält man wenigstens durchweg positive Werte (vergl. die Tafel 4). Danach scheint die C=O-Doppelbindung in den aromatischen Ketonen und im Chinon einen höheren Verbrennungswert zu zeigen als in der aliphatischen Reihe, ohne daß es auch hier wegen der Überlagerung zweier Energie-Effekte möglich ist, diesen veränderten Verbrennungswert der C=O-Bindung und die Mesomerie-Energie des Systems nebeneinander zu bestimmen. Doch scheint die Mesomerie-Energie auf alle Fälle ziemlich klein zu sein, da sich auch für den Benzaldehyd, für dessen aldehydische C=O-Gruppe der Verbrennungswert einigermaßen sicher feststeht (vergl. die Tafel 1), nur ein $\Delta_{M.E.}$ -Wert von 0.3 kcal errechnet.

2.) Bei der Berechnung der Mesomerie-Energie der Phenole und aromatischen Amine treten ebenfalls grundsätzliche Schwierigkeiten auf, von denen insbesondere auf die schon erwähnten Möglichkeiten, daß die C-X-Bindungen in diesen Verbindungen einen anderen Verbrennungswert aufweisen wie in den Alkoholen und aliphatischen Aminen, und daß das Heteroatom den Verbrennungswert der Doppelbindung anders beeinflußt als ein aliphatischer Rest, also

Tafel 4. Verbrennungswärme und Mesomerie-Energie sauerstoff- und stickstoffhaltiger Verbindungen.

	$\lambda^{12)}$	V.W. (Gas)		Mes.-Energie		$\Delta_{M.E.}^{22)}$	1.36 Δ_{PK}
		beob.	ber.	neu	alt		
<i>p</i> -Benzochinon	15.0	671.5	671.8	0.3	15.5	—	
Acetophenon	(16.7)	1005.2	1039.7	34.5	48.1	+0.1	
Benzophenon	(20.9)	1576.4	1645.4	69.0	92.2	+2.0	
Benzaldehyd	(11.8)	856.1	890.8	34.7	42.8	+0.3	
Anilin	(12.0)	823.8	863.4	39.6	47.2	5.2	8.2
Monomethylanilin	(12.4)	986.8	1027.9	41.1	48.0	6.7	8.2
Dimethylanilin	(12.4)	1155.8	1192.4	36.6	42.8	2.2	6.4
Diäthylanilin	(13.2)	1465.5	1507.0	41.5	47.9	7.1	5.7
Diphenylamin	(20.5)	1553.8	1635.3	81.5	96.4	14.5	13.4
<i>o</i> -Toluidin ¹⁷⁾	(12.6)	975.7	1018.0	42.3	52.7	8.3	8.5
<i>m</i> -Toluidin	(12.7)	976.8	1017.3	40.5	51.6	6.5	8.1
<i>p</i> -Toluidin	(16.7)	975.9	1017.3	41.4	52.5	7.4	7.6
α -Naphthylamin ¹⁷⁾	(19.4)	1283.6	1349.0	65.4	84.0	4.4	9.1
β -Naphthylamin ¹⁷⁾	(21.8)	1283.9	1349.0	65.1	83.7	4.1	8.9
Essigsäure-propylester ...	(9.0)	701.4	709.6	8.2	29.0		
Essigsäure-isopropylester ..	(8.6)	698.2	706.0	7.8	32.2		
Essigsäure-butylester	(9.7)	858.3	866.9	8.6	29.5		
Essigsäure- <i>i</i> -butylester....	(9.6)	856.2	865.2	9.0	31.6		
Propionsäure-äthylester ...	(9.0)	700.8	709.6	8.8	29.6		
Propionsäure-propylester ..	(9.7)	858.8	866.9	8.1	29.0		
Propionsäure-butylester ...	(10.3)	1016.5	1024.2	7.7	28.7		
Buttersäure-äthylester	(9.7)	857.4	866.9	9.5	30.4		
Buttersäure- <i>sek</i> -butylester	(11.0)	1169.6	1177.9	8.3	33.0		
3-Methyl-acetylaceton (Enol)	(10.7)	803.3	813.7	10.4	27.4		
desgl. Ketoform	—	—	804.6	—	—		
Acetylaceton- <i>O</i> -methyl-äther	(10.8)	828.5	832.9	4.4	20.7		
Acetylaceton- <i>O</i> -äthyl-äther	(11.5)	979.5	987.2	7.7	27.1		

in der Tafel 1 nicht ohne weiteres gleich R gesetzt werden darf, hingewiesen sei. An dieser Stelle soll nur kurz auf die interessantere Mesomerie der Aminogruppe mit dem Benzolkern eingegangen werden, da sie einerseits infolge der höheren Basizität der Aminogruppe mit einem größeren Energie-Effekt verbunden ist als die Mesomerie der phenolischen Hydroxylgruppe mit dem Benzolkern und da andererseits die Mesomerie-Energie hier auch auf einem von der Verbrennungsmethode völlig unabhängigen Wege aus der Basizitätsdifferenz aromatischer und aliphatischer Amine abgeschätzt werden kann, so daß man einen ersten Einblick in die Größenordnung der diskutierten Fehlermöglichkeit erhält.

Die Bestimmung der Mesomerie-Energie aus der Basizitätsverminderung beim Übergang von aliphatischen zu aromatischen Aminen beruht auf der Vorstellung, daß bei der Salzbildung das an der Mesomerie beteiligte ungebundene Elektronenpaar des Stickstoffs anderweitig gebunden wird, die Reaktion also zwangsläufig mit einer Aufhebung der Mesomerie verbunden ist. Infolgedessen wird die Neutralisationswärme ziemlich genau um die Mesomerie-Energie vermindert und diese Änderung der Wärmetönung ist bei vergleich-

²²⁾ Zusätzliche Mesomerie-Energie der $C=O$ -Gruppe bzw. des Aminostickstoffs mit dem aromatischen Kern = Gesamtmesomerie-Energie auf Grund der Gleichung 1 minus der in der Tafel 3 angeführten Mesomerie-Energie des durch Reduktion der Carbonylgruppe oder Ersatz des Stickstoffs durch $C-H$ entstandenen Kohlenwasserstoffs, bzw. bei den Naphthylaminen des Naphthalins selbst.

baren Reaktionen, wie hier der Neutralisation zweier Amine, in erster Näherung gleich der Änderung der freien Energie des Systems, so daß sich zwischen der Mesomerie-Energie und dem Quotienten der basischen Dissoziationskonstanten des aliphatischen und aromatischenamins (bzw. der Differenz der p_K -Werte) für $T = 298^\circ \text{K}$ die bekannte Beziehung ergibt:

$$\Delta_{\text{M.E.}} = \Delta Q \approx \Delta F = R \cdot T \cdot \ln K_{\text{al}}/K_{\text{ar}} = 1.36 \cdot (p_{K_{\text{al}}} - p_{K_{\text{ar}}}) \text{ kcal.} \quad (5)$$

In der Tafel 4 ist für im ganzen 10 aromatische Amine ein derartiger Vergleich der aus der Verbrennungswärme und der aus der Basizitätsverminderung gegenüber analog konstituierten aliphatischen Basen errechneten Werte für die zusätzliche Mesomerie der Aminogruppe mit dem aromatischen Kern durchgeführt. Erstere wurden gleich der Differenz ($\Delta_{\text{M.E.}}$) der Gesamtmesomerie-Energie und des wahrscheinlichsten Wertes für die Mesomerie-Energie des stickstoff-freien Restmoleküls (vergl. die Tafel 3, Spalte 5) gesetzt, letztere auf Grund der Gleichung 5 mit Cyclohexylamin ($p_K = 3.36$), Dimethylamin ($p_K = 3.29$), Trimethylamin ($p_K = 4.26$) und Triäthylamin ($p_K = 3.25$) als aliphatischen Vergleichsbasen für die entsprechend substituierten primären, sekundären und tertiären Anilinbasen berechnet. Beide Reihen stimmen, wie bei den angeführten Schwierigkeiten zu erwarten, nicht vollständig miteinander überein. Sieht man einmal von den durch die relativ grobe Methode bedingten individuellen Schwankungen der Einzelwerte ab (die $\Delta_{\text{M.E.}}$ -Werte betragen im Durchschnitt nur $1/2\%$ der Gesamtverbrennungswärme), so erscheint als wichtigstes Ergebnis, daß die aus den Verbrennungswärmen erhaltenen $\Delta_{\text{M.E.}}$ -Werte im Durchschnitt um etwa 1.8 kcal niedriger sind, als die auf Grund der Basizitätsverminderung aus Δp_K errechneten Werte. Diese systematische Abweichung gibt ohne Zweifel einen Anhaltspunkt dafür, in welcher Größenordnung die diskutierten Fehler zu erwarten sind, doch kann noch nicht entschieden werden, ob sie tatsächlich auf die diskutierten Ursachen oder überhaupt auf einen grundsätzlichen Fehler der Verbrennungsmethode zurückzuführen sind, da auch die Basizitätsverminderung durch Überlagerung mehrerer Effekte zustande gekommen sein kann, z.B. neben der Mesomerie durch einen zusätzlichen Induktionseffekt. Immerhin ist die beobachtete systematische Abweichung gegenüber der Gesamtaromatisierungsenergie aromatischer Systeme relativ gering, so daß die in der Tafel 3 abgeleiteten Konstanten für die verschiedenen heterocyclischen Ringsysteme im wesentlichen als gesichert gelten können.

Versucht man umgekehrt, mit Hilfe der Gleichung 5 aus der in der Tafel 3 angeführten Mesomerie-Energie des Pyrrols seine basische Dissoziationskonstante gegenüber Pyrrolidin ($p_K = 2.89$) als aliphatische Vergleichsbasis abzuleiten, so erhält man, da $\Delta_{\text{M.E.}}$ in diesem Falle gleich $21.6 - 2.9^{23}) = 18.7$ kcal ist, unter der Annahme, daß der systematische Fehler von 2 kcal pro N-Atom auch hier in Erscheinung tritt, eine p_K -Differenz gegenüber Pyrrolidin von 15.2 Einheiten, woraus sich eine basische Dissoziationskonstante von $8 \cdot 10^{-19}$ errechnet. Das vollständige Fehlen jeglicher Basizität des Pyrrols in wäßriger Lösung kann also auch auf dem Wege über die Verbrennungswärme abgeleitet werden.

3.) Auch bei den Carbonsäureestern ist der Unsicherheitsfaktor ziemlich groß. Dies geht allein schon aus der Tatsache hervor, daß die auf Grund der Gleichung 1 für die Estergruppe berechnete Mesomerie-Energie nach dem alten Berechnungsverfahren mit durchschnittlich 30.3 kcal nahezu das Vier-

²³⁾ Aus der Hydrierungswärme berechnete Mesomerie-Energie des Cyclopentadiens.

fache des neuen Wertes (8.4 kcal) beträgt. Zwischen beiden Werten besteht also eine Differenz von 22 kcal, obgleich sich nur zwei Bindungen an der Mesomerie beteiligen und dieser Fehler bei dem alten Verfahren im wesentlichen nur auf die falsche Einschätzung des Verbrennungswertes der drei Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen und die Vernachlässigung des auch beim Acetal beobachteten Verzweigungs-Inkrementes von -11.8 kcal für alle C-Atome, die mit zwei O-Atomen beladen sind, zurückzuführen ist. Diese Unsicherheit in der Bewertung der verschiedenen Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen wirkt aber mit Recht wieder die Frage auf, ob nunmehr die additive Berechnung wirklich einwandfrei ist. Insbesondere kann nicht mit Sicherheit entschieden werden, ob das Acetal-Inkrement in genau der gleichen Höhe wie bei den Acetalen selbst zur Anwendung kommen muß und ob der C=O-Gruppe, wie hier angenommen, der Verbrennungswert der meisten aliphatischen Ketone (13.5 kcal) oder der des Acetons (19.6 kcal) oder wie bei den aromatischen Ketonen ein Zwischenwert zuzuordnen ist. Die gute Übereinstimmung der zahlreichen in der Tafel 4 angeführten Mesomerie-Energie-Werte untereinander spricht also lediglich für das gleichartige Verhalten aller Carbonsäureestergruppen, während dem errechneten Mittelwert von 8.4 kcal für die Mesomerie-Energie der Estergruppe bestenfalls der Wert einer vorläufigen quantitativen Schätzung zukommt.

Immerhin entspricht der neue Wert von 8.4 kcal weit eher den Erwartungen als der sicher überholte frühere Wert, da er eine durchaus verständliche Mittelstellung zwischen dem bei der Mesomerie einer einfachen mit einer doppelten C-C-Bindung bei vollkommenem Valenzausgleich (im Benzol 12 kcal) und dem bei nur teilweisem Valenzausgleich (im Butadien 3.5 kcal) auftretenden Energie-Effekt einnimmt.

4.) Mit der Estermesomerie in einem gewissen Zusammenhang steht das Problem der Mesomerie-Energie der Enolformen der 1.3-Diketone. Bekanntlich neigen normale Ketone nicht zur Tautomerie, weil die zugehörigen Enolformen wesentlich energiereicher sind als die normalerweise allein beständigen Ketoformen. Die Energiedifferenz kann man mit Hilfe der in der Tafel 1 angegebenen Verbrennungswerte der an der Tautomerie beteiligten Bindungsarten leicht zu etwa 16.4 kcal berechnen:

Verbrennungswärme der typischen Bindungen eines Ketons			
in der Ketoform:		in der Enolform:	
C=O	13.5 kcal	C=C in R·C=C:R ₂	115.7 kcal
C-C	49.3 „	O-C	10.0 „
C-H	54.0 „	O-H	7.5 „
	116.8 kcal		133.2 kcal

Danach ist eine Keto-Enol-Tautomerie nur bei solchen Ketonen zu erwarten, bei denen die Enolform infolge eines zusätzlichen Energie-Effektes von 15–20 kcal etwa die gleiche Bildungsenergie und damit auch Verbrennungswärme aufweist wie die Ketoform. Ein Beispiel für eine derartige Möglichkeit wurde bereits auf S. 370 in der Anthranol-Anthron-Tautomerie erwähnt, und es ist zu vermuten, daß auch in den 1.3-Diketonen, die bekanntlich überwiegend enolisiert sind, die Enolform durch eine Mesomerie stabilisiert wird. Ein hierfür ausreichender Mesomerie-Effekt war aber zunächst nicht erkenn-

bar, denn selbst wenn man die auch im Gaszustand auftretende chelatartige Wasserstoffbrücke mit berücksichtigt, beträgt die zu überbrückende Energiedifferenz immer noch rund 10 kcal, die niemals durch die früher als alleinige Stabilisierungsursache angesehene Mesomerie des C=C-C=O-Systems mit einer Konjugationsenergie von höchstens 1 kcal (vergl. die Tafel 4) aufgebracht werden kann. Erst die moderne Mesomerielehre brachte die Erkenntnis, daß es die wesentlich intensivere, in den Formeln



zum Ausdruck kommende Mesomerie der C-O- und C=O-Gruppe über die olefinische Doppelbindung hinweg ist, die diesen Energie-Effekt ermöglicht; denn diese sollte, da sie auf dem gleichen Prinzip wie die Carbonsäureester-Mesomerie beruht, auch mit einer ähnlichen Wärmetönung verbunden sein.

Wie die letzten drei Werte in der Tafel 4 zeigen, ist dies tatsächlich der Fall, denn einerseits beobachtet man beim 3-Methylacetylaceton eine Verbrennungswärme, die noch unter der für die Kettform berechneten liegt, so daß die überwiegend aus der Enolform bestehende Verbindung über die (bei dem berechneten Wert in der Tafel 4 bereits berücksichtigte) Wärmetönung bei der Bildung der Wasserstoffbrücke hinaus durch eine Mesomerie-Energie von 10.4 kcal stabilisiert sein muß, andererseits errechnen sich auch für die mit Sicherheit ausschließlich in der Enolform vorliegenden Enoläther des Acetylacetons Mesomerie-Energie-Werte von 7.7 und 4.5 kcal. Der Mittelwert dieser drei Messungen ist mit 7.5 kcal nahezu gleich groß wie die oben berechnete mittlere Mesomerie-Energie der Carbonsäureester. Er beweist damit nicht nur die Richtigkeit des angenommenen Stabilisierungseffektes, sondern spricht gleichzeitig dafür, daß die auf so verschiedenartigem Wege durchgeführte Berechnung der Mesomerie-Energie des Systems $\text{O}=\text{C}\cdots\text{OR} \leftrightarrow \overset{\text{(-)}}{\text{O}}-\text{C}\cdots\overset{\text{(+)}}{\text{O}}\text{R}$ wenigstens in der Größenordnung richtig ist.

5.) Die gleiche Berechnung der Differenz der Verbrennungswärmen von Aldehyden und ihren Enolen führt zu einem Wert von nur 10.8 kcal:

Verbrennungswärme der typischen Bindungen eines Aldehyds			
in der Aldoform:		in der Enolform:	
C=O	19.8 kcal	C=C in R·C=C·R (trans)	116.4 kcal
C-C	49.3 "	O-C	10.0 "
C-H	54.0 "	O-H	7.5 "
	<u>123.1 kcal</u>		<u>133.9 kcal</u>

Bei den 1,3-Aldoketonen müssen infolgedessen bei Annahme ähnlicher Mesomerie-Verhältnisse wie bei den 1,3-Diketonen die Enolformen um etwa 6 kcal stabiler sein als die zugehörigen Aldoformen. Die relativ große Enolisierungsneigung der 1,3-Aldoketone und auch anderer Aldehyd Verbindungen ergibt sich also wiederum bereits aus der Verbrennungswärme.